

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

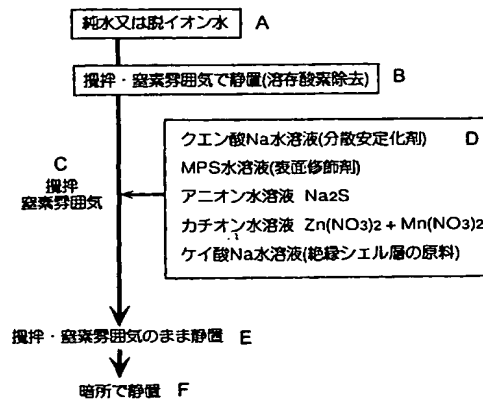
(10) 国際公開番号
WO 2004/007636 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/08, 11/56
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009032
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 16 日 (16.07.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-207287 2002 年 7 月 16 日 (16.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 双葉電子工業株式会社 (FUTABA CORPORATION) [JP/JP]; 〒297-0033 千葉県 茂原市 大芝 6 2 9 Chiba (JP). 学校法人慶應義塾 (KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒108-8345 東京都 港区 三田二丁目 1 5 番 4 5 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯部 徹彦 (ISOBE, Tetsuhiko) [JP/JP]; 〒223-0061 神奈川県 横浜市 港北区 日吉三丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 服部 靖 (HATTORI, Yasushi) [JP/JP]; 〒223-0061 神奈川県 横浜市 港北区 日吉三丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 伊藤 茂生 (ITO, Shigeo) [JP/JP]; 〒297-0033 千葉県 茂原市 大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内 Chiba (JP). 高橋 尚光 (TAKAHASHI, Hisamitsu) [JP/JP]; 〒297-0033 千葉県 茂原市 大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内 Chiba (JP).
(74) 代理人: 川崎 隆夫 (KAWASAKI, Takao); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 9 番 2 号 東相ビル 8 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE NANOPARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 複合ナノ粒子及びその製造方法



- A...PURE WATER OR DEIONIZED WATER
B...STIRRING/STANDING IN NITROGEN ATMOSPHERE (REMOVAL OF DISSOLVED OXYGEN)
C...STIRRING NITROGEN ATMOSPHERE
D...AQUEOUS SODIUM CITRATE SOLUTION (DISPERSION STABILIZER)
AQUEOUS MPS SOLUTION (SURFACE MODIFIER)
AQUEOUS ANION SOLUTION, Na₂S
AQUEOUS CATION SOLUTION, Zn(NO₃)₂ + Mn(NO₃)₂
AQUEOUS SODIUM SILICATE SOLUTION (MATERIAL FOR INSULATING SHELL)
E...STIRRING/STANDING IN NITROGEN ATMOSPHERE
F...STANDING IN DARK

(57) Abstract: Composite nanoparticles which are nanocrystal particles independently dispersed stably in a suspension in a high concentration while being prevented from agglomerating. A given amount of pure water or deionized water is introduced into a reaction vessel. Nitrogen gas is passed through the vessel at a nitrogen flow rate of 300 cm³/min for a given period while stirring the contents with a stirrer to remove the oxygen dissolved in the pure water. Thereafter, the water is allowed to stand in a nitrogen atmosphere. Subsequently, while the nitrogen atmosphere inside the reaction vessel is maintained, sodium citrate as a dispersion stabilizer, an aqueous MPS solution as a surfactant, and an aqueous anion solution and aqueous cation solution which are to be coprecipitated as nanocrystals are added in this order with stirring. Thereto is added an aqueous sodium silicate solution. The resultant mixture is stirred and allowed to stand in the dark in the nitrogen atmosphere. A vitrification inhibitor may be added to control the growth of a vitreous surface layer.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ナノ粒子同士の凝集を防ぎ、高濃度で、サスペンション中にナノクリスタル粒子一つ一つが安定に分散された複合ナノ粒子を得る。反応容器内に純水又は脱イオン水を定量入れ、窒素ガスフローを行う。条件は窒素ガスを $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で所定時間いれながらスターラーで攪拌、純水中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気中で静置する。次に、反応容器内を窒素雰囲気に保ち、攪拌しながら分散安定剤としてのクエン酸ナトリウム、表面活性剤としてのMPS水溶液、ナノクリスタルとして共沈させるためのアニオン水溶液、カチオン水溶液を順に添加する。その後、珪酸ナトリウム水溶液を添加した後、攪拌後窒素雰囲気のまま暗所で静置する。その際、ガラス化防止剤を添加することで表面のガラス層の成長を制御する場合もある。

明細書

複合ナノ粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は、2種以上の化学種がそれぞれ独立に相（Phase）をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子を作っている複合ナノ粒子及びその製造方法に関するものであり、特にナノサイズの複合ナノ粒子で製造工程中に複合ナノ粒子の凝集が無くナノサイズの粒子が独立している分散性の良い、例えば複合低速電子線励起発光蛍光体等のナノ粒子及びその製造方法に係るものである。

背景技術

近年、SiやGe等に代表される超微粒子、ポーラスシリコン、II-VI族等の半導体において、そのナノクリスタル（ナノ構造結晶）が特異的な光学的特性を示すことが注目されている。ここで、ナノ構造結晶とは、数nm程度の粒径を有する結晶粒のことを言い、一般的にナノクリスタルと呼ばれることもある。

ところで、テレビジョン等のディスプレイには、様々な蛍光体が用いられている。現在、テレビジョン等のディスプレイに用いられている蛍光体は、原料を高温で焼成することにより合成されている。そして、合成された蛍光体の粒径は、数 μm 程度（3～10 μm ）となっている。一方、近年、テレビジョン等の分野において、ディスプレイの薄型化が望まれており、軽量のフラットディスプレイであるプラズマディスプレイ（以下、PDPと称する。）やフィールド・エミッション・ディスプレイ（以下、FEDと称する。）、エレクトロ・ルミネッセンス・ディスプレイ（以下、ELDと称する。）が注目されている。

特に注目されている上記FEDでは、薄型化されると電子ビームの電圧を低下させる必要がある。しかしながら、薄型化されたディスプレイにおいて、上述したような粒径が数 μm 程度の蛍光体を用いると、電子ビームの電圧が低いために十分に発光しない。すなわち、このような薄型化されたディスプレイでは、従来の蛍光体を十分に励起させることができなかった。

一般に低速電子線励起発光蛍光体は蛍光表示管に使用されている。特にナノサ

イズの蛍光体はフィールド・エミッション・ディスプレイ（FED）や高精細化された薄型蛍光表示管等に適している。

一方、ナノクリスタル蛍光体は、低電圧で照射された電子ビームでも前記蛍光体を励起し発光させることができる。このような条件を満たす蛍光体として、上述したようなナノ構造結晶を有するⅡ－Ⅴ族半導体を挙げることができる。

従来のナノサイズの蛍光体の製造方法としては、特開平10－310770号公報に共沈を利用した蛍光体の製造方法が開示されている。この公報に開示される従来の発明では、共沈を利用した液相反応で付活剤がドーブされたナノサイズの蛍光体粒子を形成すると共に、前記液相反応中にアクリル酸、メタクリル酸等の有機酸を添加している。これにより、前記蛍光体粒子の表面に有機酸が被覆され、蛍光体粒子表面の欠陥が減り、発光効率の向上を可能としている。

更に、前記共沈法の液層反応により付活剤がⅡ－Ⅵ族半導体に均一に分散される。当該先行技術によれば添加されたS－O結合を介してZnS：Mnに有機酸のみが結合している。該有機酸として結合している場合に表面を被覆するとともに発光に必要なエネルギーが供給されると記載されている（特開平10－310770号公報：第6ページ、第8ページ）。しかし、当該技術は、有機酸のみの被覆であり安定化に問題がある。

また、共沈を利用した液相反応で得られたナノサイズのナノクリスタル蛍光体粒子ZnS：Tbの周囲にガラス成分でコーティングした蛍光体の特開2000－265166に開示されている。この公報に開示される前記ガラス成分は、テトラキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたゲル状の $(-SiO-)_n$ 膜である。

上述の先行文献によれば、共沈法を利用した液層反応で得られた、ナノクリスタル蛍光体その他の複合ナノ粒子に対して、ゲル状のガラス成分を反応させること、即ち、テトラキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたゲル状の $(-SiO-)_n$ を直接覆うことで電子線励起における発光効率を向上させている。

しかし、当該技術で構成される表面をガラス成分で覆った複合ナノ粒子は、通常の複合ナノ粒子と同様に凝集してしまい、ナノクリスタル本来の特性を得るこ

とは困難である。

前記ナノクリスタルのなかで、量子サイズ効果を有する半導体ナノクリスタルは単結晶あるいは大きな粒子等のバルク半導体と分子の遷移領域に位置し、いずれとも異なった特性を示すことから様々な分野で注目されている。

上述の半導体ナノクリスタル、ナノクリスタル蛍光体以外の、金属、絶縁物等の数 nm 程度の粒径を有する結晶粒自体において特有の特性を有するナノクリスタルにおいても、分散性の良いナノクリスタルを提供することにある。

前記半導体ナノクリスタルの光学材料や蛍光材料、光触媒等への実用化に向けて光特性の研究等が盛んに行われている。しかし、バルクと比較して不安定で分解・劣化しやすいことや粒子分布が存在し粒径の制御が困難であること、また合成方法が困難であったり複雑であったり、大量合成が困難であるなど、未だ問題も多い。

ところで、前記半導体ナノクリスタルのうち例えば、従来のナノサイズ蛍光体の製造方法には次のような問題点を有している。従来の製法である一般的な共沈法では容易にナノサイズの蛍光体粒子が合成できるが、ナノサイズの蛍光体粒子同士が反応溶液中ですぐに凝集してしまい、粒子サイズが ZnS のボーア半径以上に見かけ上大きくなってしまう。従って、この凝集した蛍光体粒子群に有機酸や、ガラス成分等が被覆されてしまい、粒子サイズがさらに大きくなり量子サイズ効果や、量子閉じ込め効果が十分に発揮できないという問題点が存在した。

ここで、前記量子サイズ効果、量子閉じ込め効果を詳細に説明する。サイズに依存した物性の変化は特に光学的特性に顕著に表れる。中でも、蛍光体ナノクリスタルの半径が ZnS の有効ボーア半径より小さくなるとき、その電子状態がバルクと異なることが周知である。すなわち蛍光体がナノメートルオーダーの非常に小さな原子団になったとき、原子数の減少に伴い本来連続的なバンド準位が不連続となり、HOMO のエネルギーが下がり、LUMO のエネルギーが上がる。そのためにバンドギャップは増大し、励起エネルギーも増大する。これを量子サイズ効果と称している。

また、蛍光体は電子線や光を吸収するとバンド内に電子と正孔を生成する。バルクの状態では電子と正孔は別々に運動してしまうが、ナノ粒子においては非常

に狭い空間に閉じ込められるために、安定に電子-正孔対（励起子）が生成される。これによって発光へのエネルギー移動効率、つまり発光量子効率が増加する。この現象を量子閉じ込め効果と称する。

ナノクリスタルを構成する化学種は目的をもって、それに適する組み合わせを選択する必要がある。組み合わせの例としては、[金属・酸化物・硫化物]や[導体・半導体・絶縁体]といった組み合わせが上げられる。例えば、CdS/SiO₂, CdS/CdSe, Au/SiO₂等が挙げられる。

そこで、本発明者等は、複合ナノ粒子の一例として、100 eV程度の加速電圧による電子線の進入深さ数nm程度で実用輝度が得られると思われるナノクリスタル蛍光体を得ることを課題とする。該ナノクリスタル蛍光体の特性を活用するために、蛍光体粒子一つ一つが独立で安定に分散する生産性の高いナノクリスタル蛍光体を提供するものである。

更に、複合ナノ粒子の一例として、ナノクリスタル蛍光体を製造するとき、上記特性を生かすためには、必要以上の粒子成長や凝集を防ぎ、ナノクリスタル蛍光体をZnS蛍光体の有効ボーア半径以上の大きさにしない必要があることを知見した。そこで、共沈法による蛍光体の合成を分散安定剤と表面修飾剤の共存下で行い、合成された粒子の表面にマイナスイオンを被覆させて粒子同士の静電的な反発を利用して粒子同士の凝集を防ぎ、高濃度で、サスペンション中に蛍光体粒子一つ一つが独立で安定に分散する生産性の高いナノクリスタル蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本願発明の請求の範囲第1項の発明に係る複合ナノ粒子は、ナノクリスタルからなるコア部と、該コア部の周囲が前記ナノクリスタルと結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質からなり、前記コア部の周囲が前記ナノクリスタルの結合欠陥と結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質により表面を被覆するように形成されたことを特徴とする。

請求の範囲第2項の発明に係る複合ナノ粒子は、ナノクリスタルからなるコア

部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾部の表面を被覆するようにガラス状態を形成する物質により形成された外部表面が同一電荷を帯びた絶縁シェル部とから構成される3部構造で構成されたことを特徴とする。

本発明の請求の範囲第3項の発明に係る複合ナノ粒子は、ナノクリスタルからなるコア部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾層の表面を被覆するように形成された絶縁シェル部とのナノサイズの複合ナノ粒子からなる3部構造で構成され、前記コア部及び前記表面修飾部が分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成されることを特徴とする。

請求の範囲第4項の発明は、複合ナノ粒子の結合欠陥と共有結合を形成する共有結合部を有する表面修飾部を有する表面修飾剤が末端にSH基、 $-NH_2$ 基を有する有機金属化合物であり、前記絶縁シェル部が透光性材料からなることを特徴とする。

請求の範囲第5項の発明は、複合ナノ粒子において、前記絶縁シェル部を構成する前記ガラス状態を形成する物質からなる透明性材料がSiO, SiO₂, SiN, SiON, Si₃N₄, Al₂O₃, TiO₂から選ばれた化合物を主成分とする。

請求の範囲第6項の発明は、複合ナノ粒子において、前記分散安定化剤がクエン酸ナトリウムであり、前記表面修飾剤が一般式(R₁O)(R₂O)(R₃O)Si-R₄-SHで示す請求の範囲第5項に記載の複合ナノ粒子であることを特徴とする。但し、R₁, R₂, R₃, R₄はアルキル基。

請求の範囲第7項の発明は、ナノクリスタル粒子がZnS:Mn、ZnS:Cl、ZnS:Cu、Al、ZnCdS:Ag、Cl、CaS:Eu、CaS:Ce、CaS:Mn、CaS:Cu、CaS:Sb、CaS:Eu、Ce、CaS:Sm、CaS:Pb、CaS:Gd、CaS:Tb、CaS:Dy、CaS:Ho、CaS:Er、CaS:Tm、CaS:Yb、MgS:Eu、MgS:Ce、MgS:Mn、SrS:Eu、SrS:Ce、SrS:Mn、BaS:Eu、BaS:Ce、BaS:Mnから選ばれた蛍光体粒子である請求の範囲第5項

に記載の複合ナノ粒子であることを特徴とする。

本願発明の請求の範囲第 8 項の発明に係る複合ナノ粒子は、前記複合ナノ粒子の表面修飾層が炭化していることを特徴とする。

請求の範囲第 9 項の発明に係る複合ナノ粒子の製造方法は、ナノサイズの蛍光体粒子のコア部と、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾部の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする。

請求の範囲第 10 項の発明に係る複合ナノ粒子の製造方法は、複合ナノ粒子のコア部と、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを、ガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部分のガラス化抑制剤の存在下で、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする。

請求の範囲第 11 項の発明は、請求の範囲第 9 項又は第 10 項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記複合ナノ粒子を形成する工程は、アニオン材料、カチオン材料の順に複合ナノを共沈させるための材料を添加する工程を含むことを特徴とする。

請求の範囲第 12 項の発明は、請求の範囲第 9 項又は第 10 項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記分散安定化剤がカルボキシル基を 2 個以上有する金属塩であることを特徴とする。

前記カルボキシル基を 2 個以上有する金属塩がシュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩であることが好適である。

前記カルボキシル基を 2 個以上有する金属塩が 3 個のカルボキシル基を有するクエン酸ナトリウムであることが好適である。

請求の範囲第 13 項の発明は、請求の範囲第 9 項又は第 10 項の製造方法において、前記表面修飾剤が末端に $-NH_2$ 基、 $-COO$ 基、 $-POO$ 基、 SO_3 基、を有する有機金属化合物であることを特徴とする。

前記有機金属化合物が有機シリコン化合物、有機アルミ化合物、有機チタン化

合物のいずれかであることが好適である。

請求の範囲第14項の発明は、請求の範囲第9項又は第10項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記有機金属化合物が前記化1で示す3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)であることを特徴とする。

請求の範囲第15項の発明は、請求の範囲第9項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記絶縁シェル層が透光性材料からなることを特徴とする。

前記複合ナノ粒子の製造方法において、前記絶縁シェル層を構成する透光性材料がSiO、SiO₂、SiN、SiON、Si₃N₄、Al₂O₃、TiO₂から選ばれた化合物を主成分とすることを特徴とする。

請求の範囲第16項の発明は、請求の範囲第9項又は第10項の複合ナノの製造方法において、前記ナノクリスタルのコア層の表面にナノサイズの絶縁シェル層を形成する工程において前記絶縁シェル層がケイ酸ナトリウムで形成されることを特徴とする。

請求の範囲第17項の発明は、請求の範囲第9項又は第10項のナノクリスタル蛍光体の製造方法において、前記共沈法により形成する複合ナノ粒子がZnS:Mn、ZnS:Cl、ZnS:Cu、Al、ZnCdS:Ag、Cl、CaS:Eu、CaS:Ce、CaS:Mn、CaS:Cu、CaS:Sb、CaS:Eu、Ce、CaS:Sm、CaS:Pb、CaS:Gd、CaS:Tb、CaS:Dy、CaS:Ho、CaS:Er、CaS:Tm、CaS:Yb、MgS:Eu、MgS:Ce、MgS:Mn、SrS:Eu、SrS:Ce、SrS:Mn、BaS:Eu、BaS:Ce、BaS:Mnから選ばれた蛍光体粒子であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造方法のフローチャート図であり、第2図は、本発明の製造方法に使用する製造装置の略図であり、第3図は、本発明の蛍光体粒子の反発状態を示す模式図であり、第4図は、本発明のナノサイズの蛍光体の紫外線励起による発光スペクトル図であり、第5図は、本発明のナノサイズの蛍光体の電流-電圧曲線であり、第6図は、本発明のナノサイズの蛍光体の電圧と輝度の関

係を示すグラフであり、第7図は、本発明のナノサイズの蛍光体の電子線励起による発光スペクトル図であり、第8図は、本発明のZnS:Mn蛍光体の複合ナノ粒子の図面代用写真（TEM写真）である。

発明を実施するための最良の形態

本願発明の、ナノクリスタル粒子の一つであるナノクリスタル蛍光体を代表例として、ナノクリスタル蛍光体の製造方法について以下に説明する。

第1図は本発明によるナノクリスタル蛍光体その他の複合ナノ粒子の、製造方法のフローチャート図である。第2図は本発明の製造方法に使用する製造装置の略図である。第3図は本発明の、ナノクリスタル蛍光体その他の複合ナノ粒子の、模式図であり、蛍光体粒子その他の複合ナノ粒子の反発状態を示している。

本発明の複合ナノ粒子の一例であるナノクリスタル蛍光体1は、前述した共沈法により形成することが可能な蛍光体であり、蛍光体粒子が硫黄を含む母体である硫化物蛍光体、例えばZnS:Mn、ZnS:Cl、ZnS:Cu、Al、ZnCdS:Ag、Cl、CaS:Eu、CaS:Ce、CaS:Mn、CaS:Cu、CaS:Sb、CaS:Eu、Ce、CaS:Sm、CaS:Pb、CaS:Gd、CaS:Tb、CaS:Dy、CaS:Ho、CaS:Er、CaS:Tm、CaS:Yb、MgS:Eu、MgS:Ce、MgS:Mn、SrS:Eu、SrS:Ce、SrS:Mn、BaS:Eu、BaS:Ce、BaS:Mn等から選ばれた蛍光体である。そして、ナノクリスタル蛍光体1は、第3図に示すように、ナノサイズの蛍光体粒子からなるコア層2からなるコア部と、前記コア層2の表面を被覆するように設けられた表面修飾層3からなるコア部と、前記表面修飾層3の表面を被覆するように設けられた絶縁シェル層4からなる絶縁シェル部とのナノサイズの複合ナノ粒子からなる3部構造で構成される。

そして、ナノクリスタル蛍光体1のコア層2及び表面修飾層3は、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成される。その際、コア層2及び表面修飾層3とが強固に結合される。その後、所定期間（例えば1週間以上）静置してから表面修飾層3の表面絶縁シェル層4が形成される。

前記共沈法により蛍光体を合成する際、分散安定化剤としてはカルボキシル基

を2個以上有する金属塩が用いられる。具体的には、カルボキシル基が3個のクエン酸ナトリウムその他、例えばシュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩が分散安定化剤として用いられる。

また、表面修飾剤としては、末端にSH基を有する金属化合物、例えば有機シリコン化合物、有機アルミ化合物、有機チタン化合物が用いられる。有機シリコン化合物は、例えば一般式 $(R_1O)(R_2O)(R_3O)Si-R_4-SH$ (但し、 R_1, R_2, R_3, R_4 はアルキル基)で示される。具体的には、化学式1に示す3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)がある。

次に、第2図に示す本発明のクリスタル蛍光体1が合成される製造装置11について説明する。第2図に示すように、製造装置11は、ガス流量計12を介して反応容器13に窒素ガスを導入するガス供給管14が設けられ、反応容器13内を窒素ガス雰囲気を設定する。また、反応容器13には試薬注入口15、窒素ガス排出口16が設けられる。さらに、反応容器13内はスターラー17で攪拌出来るように構成されている。

上記構成による製造装置11を用いてナノクリスタル蛍光体1の合成を行なう場合には、第1図に示す製造方法のフローチャートの手順に従う。まず、反応容器13内に純水又は脱イオン水を所定量入れ、窒素ガスフローを行う。条件は窒素ガスを $300\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量で所定時間入れながらスターラー17で攪拌、純水中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気で静置する。

次に、前記反応容器13内を窒素雰囲気に保ち、攪拌しながら分散安定化剤としてカルボキシル基を2個以上有する金属塩であるクエン酸ナトリウムの1~10wt%水溶液を添加する。次に、表面修飾剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(3-mercaputopropyl trimethoxy silane) (MPS) 40~400mM水溶液を添加する。次に、蛍光体として共沈させるためのアニオン水溶液、カチオン水溶液を所定の比率(例えばアニオン:カチオン=1:1)に成るように添加する。この際、アニオン水溶液、カチオン水溶液の順に添加するのが好ましい。

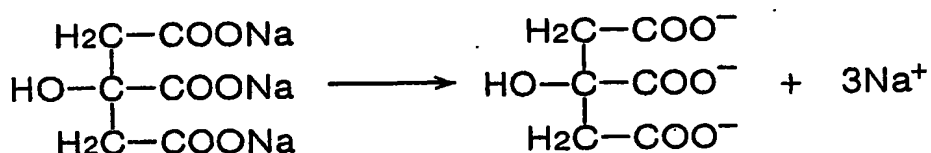
ここで、アニオン材料としては、例えば硫化ナトリウム、チオ尿素などが用いられる。また、カチオン材料は、例えば亜鉛やマンガンを含む金属塩が用いられ

る。一例として、亜鉛を含む無機酸塩類には、例えば硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、ヨウ素酸亜鉛などがある。亜鉛を含む有機酸塩類には、例えば酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、ギ酸亜鉛、ラウリル酸亜鉛、乳酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、酒石酸亜鉛などがある。マンガンを含む無機酸塩類には、例えば硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン、リン酸水素マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガンなどがある。マンガンを含む有機酸塩類には、例えば酢酸マンガン、シュウ酸マンガン、ギ酸マンガン、ラウリン酸マンガン、乳酸マンガン、オレイン酸マンガン、カプリル酸マンガン、サリチル酸マンガン、ステアリン酸マンガンなどがある。

次に、絶縁シェル層 4 としてシリカの原料として珪酸ナトリウム水溶液 0.54 ~ 5.4 wt % 添加した後、攪拌後窒素雰囲気のまま暗所で静置する。

ここで、前記分散安定化剤としてのクエン酸ナトリウムは、下記化学式 2 で示すように、水溶液中で解離してナトリウムイオン Na^+ とマイナスイオンの COO^- を 3 個持つクエン酸イオンが形成されている。

(化学式 2)



そして、前記マイナスのクエン酸イオンが、原料となるアニオン、カチオンの反応により、高濃度で合成された蛍光体その他のナノクリスタルの表面に吸着し、該ナノクリスタルの表面がマイナスイオンで覆われ、チャージをもたらす。このために、該ナノクリスタル同士が静電的な反発によって溶液の分散性が増す。

これにより、該ナノクリスタル同士が凝集を起こすことが無くなる。従って、クエン酸ナトリウムは、表面安定化剤としてナノ粒子の分散性を高める作用を有する。

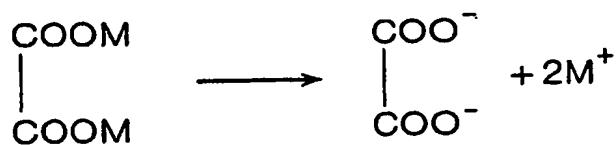
そして、表面修飾層である表面修飾部及び／又は絶縁シェル層である絶縁シェ

ルで覆われた、前記ナノクリスタルの表面に、前記マイナスのクエン酸イオンが吸着され、第3図に示すように、複合ナノ粒子表面がマイナスイオンで覆われ、チャージをもたらす。このために、複合ナノ粒子同士が静電的な反発によって溶液の分散性が増す。これにより、複合ナノ粒子同士が凝集を起こすことが無くなる。従って、クエン酸ナトリウムは、表面安定化剤として複合ナノ粒子の分散性を高める作用を有する。

なお、分散安定化剤としては、上述したクエン酸ナトリウム以外にもシュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩を用いることができる。

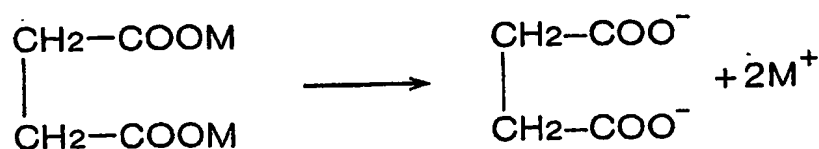
例えばシュウ酸のアルカリ金属塩を分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式3で示すようにシュウ酸のアルカリ金属塩が水溶液中で解離し、アルカリ金属イオン⁺とクエン酸イオン⁻（CIT⁻）のマイナスイオンであるCOO⁻を2個持つシュウ酸イオンが形成される。なお、下記化学式3におけるMはアルカリ金属を意味する。

（化学式3）



マロン酸のアルカリ金属塩を分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式4で示すようにマロン酸のアルカリ金属塩が水溶液中で解離し、アルカリ金属イオン⁺とマイナスイオンのCOO⁻を2個持つマロン酸イオンが形成される。なお、下記化学式4におけるMはアルカリ金属を意味する。

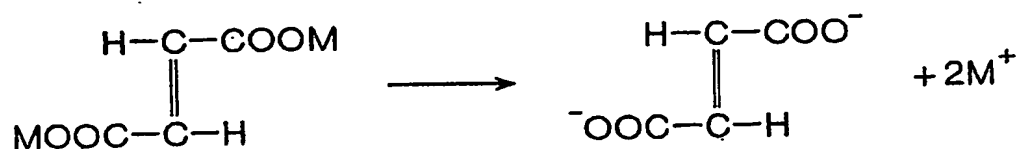
（化学式4）



フマル酸のアルカリ金属塩を分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式5で示すようにフマル酸のアルカリ金属塩が水溶液中で解離し、アルカリ金属イオン⁺とマイナスイオンのCOO⁻を2個持つフマル酸イオンが形成される。な

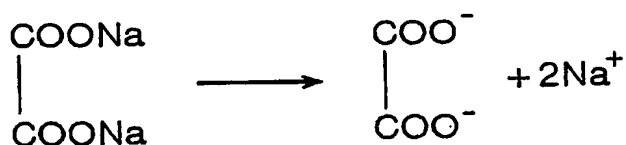
お、下記化学式 5 における M はアルカリ金属を意味する。

(化学式 5)



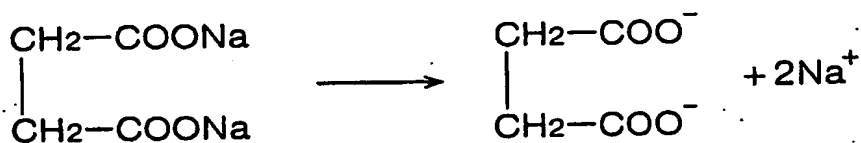
シュウ酸ナトリウムを分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式 6 で示すようにシュウ酸ナトリウムが水溶液中で解離し、ナトリウムイオン Na^+ とマイナスイオンの COO^- を 2 個持つシュウ酸イオンが形成される。

(化学式 6)



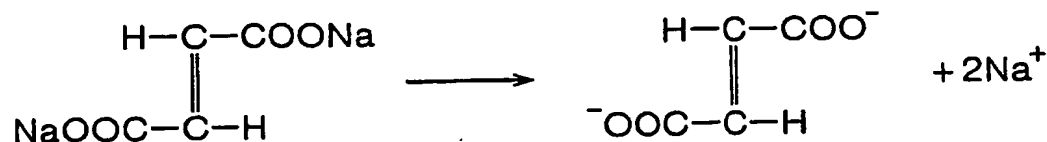
マロン酸ナトリウムを分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式 7 で示すようにマロン酸ナトリウムが水溶液中で解離し、ナトリウムイオン Na^+ とマイナスイオンの COO^- を 2 個持つマロン酸イオンが形成される。

(化学式 7)



フマル酸ナトリウムを分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式 8 で示すようにフマル酸ナトリウムが水溶液中で解離し、ナトリウムイオン Na^+ とマイナスイオンの COO^- を 2 個持つフマル酸イオンが形成される。

(化学式 8)



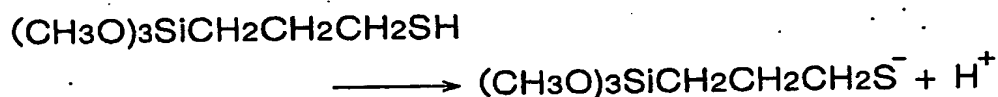
このように、シュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩を用いた場合でも、前述したクエン酸ナトリウムと同様に、マイナスイオンが

蛍光体のナノ粒子の表面に吸着し、ナノ粒子表面がマイナスイオンで覆われ、チャージをもたらし、クエン酸ナトリウムを用いた場合と同様の作用効果を奏する。

次に、MPSによる表面修飾と SiO_2 形成のメカニズムについて説明する。

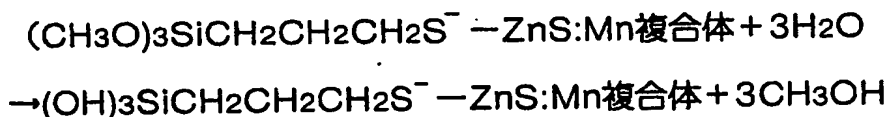
MPSは、下記化学式9で示すように、水溶液中で解離して末端のSH基が S^- 基を有するMPSが生じる。この S^- 基が $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 蛍光体のナノ粒子の、最表面の Zn^{2+} 及び Mn^{2+} と化学結合を形成するものと考えられる。このために、従来の吸着と脱着が繰り返される可逆的な吸着とは異なり、MPSと $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 蛍光体粒子との間に非常に強固な結合が形成され、表面修飾層である表面修飾部が形成させる。

(化学式9)



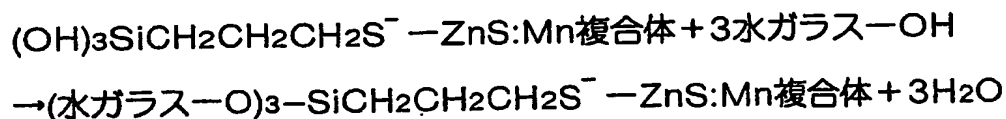
そして、前記修飾されたMPSが加水分解を起こし、下記化学式10に示すように、Siの周りにOH基ができる。

(化学式10)



このMPSのOH基がケイ酸ナトリウム（水ガラス）の末端基に存在するOH基と下記化学式11に示すように縮重合し、蛍光体粒子の表面修飾層3の表面に SiO_2 を主成分とするガラス成分の絶縁シェル層4である絶縁シェル部が被覆されることになる。

(化学式11)



なお、前記絶縁シェル層4である絶縁シェル部は、透光性を有する膜厚で形成できる材料であれば良い。具体的に、絶縁シェル層4の材料としては、例えばS

SiO , SiO_2 , SiN , SiON , Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiO_2 から選ばれた化合物を主成分とする透光性材料が用いられる。そして、上記透光性材料のいずれの材料を用いた場合でも、上述した方法によりナノクリスタル蛍光体を合成することができる。

以上説明したように、クエン酸ナトリウムは表面安定剤として $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体のナノ粒子の分散性を高めるように作用する。また、表面修飾剤としての MPS は末端の SH 置換基により蛍光体表面を修飾し、シリカの形成の開始剤になるが、MPS だけでは分散安定化の効果が弱い。そこで、表面修飾剤である MPS 及び分散安定化剤であるクエン酸ナトリウムの両方の存在下でナノクリスタル蛍光体 1 のコア層 2 と表面修飾層 3 を共沈法により同時に形成し、この形成されたナノ粒子の表面を更に絶縁シェル層 4 で覆っている。これにより、複合ナノ粒子 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ によるナノクリスタル蛍光体 1 を合成することができる。そして、この合成により得られる複合ナノ粒子からなるナノクリスタル蛍光体 1 は、数週間～数カ月の期間は安定なサスペンション状態を保ち、凝集を防ぐことができた。

ナノクリスタル蛍光体の共沈法による合成は、分散安定化剤と表面修飾剤共存下でナノ粒子を合成し、粒子生成と同時に表面修飾及び SiO_2 による被覆する。これによって高濃度で、サスペンション中に粒子一つ一つが独立で安定に分散する、生産性の高い合成方法が得られる。

本願発明により、無機物質でナノクリスタル蛍光体を被覆することによって、量子封じ込め効果と同時に劣化防止、更に表面修飾によって表面欠陥をキャッピングして発光効率の増加が得られる。

本願発明者は、更に、複合ナノ粒子の凝集を防止する方法を鋭意検討した結果、試薬の添加の順番をクエン酸 Na、MPS、アニオン、カチオンの順にすることで複合ナノ粒子の凝集防止された分散性のよい複合ナノ粒子が得られることを見出した。該複合ナノ粒子の表面には 1 nm 程のシリカによる皮膜が形成されていた。

第 8 図 (a) (b) (c) の TEM 写真には、それぞれ直径 (a) 3.6 nm (b) 2.9 nm (c) 4.4 nm の粒子直径の粒子が観察されている。また、

格子間隔は (a) 0.24 nm (b) 0.16 nm (c) 0.26 nm であり、(a) はウルツ鉱型の (102) に (b) はウルツ鉱型の (201) に (c) はウルツ鉱型の (106) に帰属される。これにより、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ の単結晶構造はウルツ鉱型である。第8図 (d) では、該複合ナノ粒子の表面には1 nm 程のシリカによる皮膜が形成されていることが確認できる。

従って、本願発明の複合ナノ粒子のコア部、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする複合ナノ粒子の製造方法により合成された、蛍光体 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ はナノクリスタルを構成していることを示している。

第3図に示すように、前記ナノ複合ナノ粒子は非常に安定な分散状態を維持し、時間が経過しても沈殿することは無かった。クエン酸 $\text{Na} \cdot \text{MPS}$ の両方を入れることでかなり安定な $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ナノ粒子が形成されている。分散安定化剤として加えたクエン酸 Na は、溶液中で Na^+ が離脱し、 COO^- を複数持つイオンになる。これが蛍光体の粒子に吸着し、粒子表面にマイナスのチャージをもたらすため、静電的な反発によって溶液の分散性が増す。 MPS は末端の SH が $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ナノ粒子表面に化学結合して、ナノ粒子同士の直接的な接触を防止する役割を有する。

MPS のみでも MPS によって分散性のよいサンプルを合成できた。さらに、クエン酸 Na を加えることによって粒子の分散性が向上するため、 MPS による表面修飾及び粒子成長の抑制が効果的に行われ、結果として安定化の効果が増強された。

吸収スペクトルは合成直後からの変化が小さく、集束している。このことから粒子の成長及び凝集がほとんど起こらないことがわかる。バンドギャップエネルギー E_g は 4.13 eV、 $\Delta E_g = 0.55$ eV、粒子直径 2.7 nm であった。

前述の製造方法で製造された $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ コア・シェル型なナノクリスタル蛍光体の SiO_2 層の成長を停止することにより更に凝集を防止した分散性のよい複合ナノ粒子がえられる。

前述の共沈法では、蛍光体粒子を単分散させた状態で SiO_2 のコートは難しかった。今回提案する方法は反応溶媒中でクエン酸 Na の分散安定化剤を使用して、分散した状態で、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)表面修飾剤を使用して蛍光体の表面の Si 欠陥に結合させる。また、結合したMPS同士は互いに結合して SiO のネットワークを形成して成長する。このため、反応の初期段階では $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ コア・シェル型の単分散の粒子を形成することができる。

しかし、このMPSの反応は近くにある $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ コア・シェル同士でも反応が進んでしまうの、シェル同士の結合が生じるという問題がある場合あった。

前述の対策として、未反応のシラノール基に対して、その反応を抑制するためのガラス化を抑制するために、例えば、クロロトリメチルシランを加えることにより、シラノールと $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の様に結合するのでメチル基により反応は停止する。

この結果経時変化による蛍光体の凝集も無く、また所望の厚みのシェル層を得ることが可能になった。

MPSは、硫化物蛍光体の表面には結合しやすいが、酸化物や窒化物表面には、結合し難い。そこで、 $\text{HO}-$ や $\text{HN}-$ が付いたトリメトキシシランを使用したほうが結合しやすい。

例えば、 GaN 、 InN 、 AlN には3-アミノプロピルトリエトキシシランを使用する。また、 ZnO 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^+$ 等の酸化物には3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシランを使用したほうが良い。それぞれ、 Na 等と結合した形でも良い。

発明を実施するための最良の形態

第2図に示す反応容器13内に、脱イオン水を 90 cm^3 を入れ、窒素ガスを $300\text{ cm}^3/\text{min}$ の流量でガス供給管14より反応容器13内に入れ、反応前90分間窒素ガスフローを行う。前記脱イオン水にスターラー17で攪拌しながら分散安定化剤、表面修飾剤、カチオン材料、アニオン材料、ガラス材料(シ

りカ材料)の添加順序で試薬を試薬注入口15から添加することにより良好な分散状態が得られることがわかった。

(実施例1)

具体的には、分散安定化剤としてクエン酸ナトリウム10wt%水溶液0.5cm³を添加する。続けて、表面修飾剤としてMPSの400mM水溶液を1.0cm³を添加する。次に、アニオン材料としてNa₂Sの0.08M水溶液を5.0cm³と、カチオン材料としてZn(NO₃)₂の0.1M水溶液を3.6cm³とMn(NO₃)₂の0.1M水溶液を0.4cm³をアニオン材料、カチオン材料の順に添加する。次に、SiO₂を主成分とするガラス材料としてケイ酸ナトリウムの5.4wt%水溶液を4.0cm³を添加した後に攪拌、反応させる。この反応後、90分間窒素ガスフローを行う。

これにより、反応容器13内には蛍光体粒子ZnS:Mn/SiO₂が分散している。そして、この反応容器13内に分散する蛍光体粒子は、14日経過しても安定なサスペンション状態を保ち、凝集することが無かった。すなわち、反応容器13内で蛍光体粒子が沈殿することがなく、反応容器13内に分散される粒子がナノサイズのものであるものと推測される。

前記サスペンション状態のZnS:Mn²⁺/SiO₂蛍光体を紫外線で発光させたときの発光スペクトルを第4図に示す。

尚、上記工程において、分散安定化剤であるクエン酸ナトリウム水溶液の添加を省いて蛍光体粒子の合成を行った場合には、合成直後から反応容器13内に分散する粒子が沈殿する現象が見られた。すなわち、分散安定化剤の添加が無い場合には、粒子を凝集させることなく、かつ安定なサスペンション状態を保つことができないという結果が得られた。

そして、反応容器13内で凝集せず、安定なサスペンション状態を保って分散したナノサイズの蛍光体粒子は、遠心分離で粒子を沈降させて回収し、50℃で乾燥させる。これにより、粉体のナノクリスタル蛍光体ZnS:Mn/SiO₂が得られた。

以下にZnS:Mn以外の蛍光体の原料となるアニオン材料及びカチオン材料について示す。下記に示す原料材料を使用した、SiO₂その他の絶縁シェル層が

らなる絶縁シェル部の合成は、 $ZnS : Mn^{2+} / SiO_2$ と同様である。

(実施例2) 複合ナノ粒子のコア部が $CaS : Eu^{2+}$ (赤色)の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 カルシウム及びユウロピウムを含む金属塩

(例) カルシウムを含む無機酸塩類 硝酸カルシウム 塩化カルシウム 硫酸カルシウム

リン酸カルシウム、チオシアン酸カルシウム、及び、それらの水和物

カルシウムを含む有機酸塩類 酢酸カルシウム シュウ酸カルシウム ギ酸カルシウム 乳酸カルシウム オレイン酸カルシウム サリチル酸カルシウム ステアリン酸カルシウム クエン酸カルシウム 安息香酸カルシウム プロピオン酸カルシウム パルミチン酸カルシウム 酒石酸カルシウム 2-エチルヘキサン酸カルシウムエチレンジアミン四酢酸カルシウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む無機酸塩類 塩化ユウロピウム 硝酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類 酢酸ユウロピウム シュウ酸ユウロピウム、及び、それらの水和物等がある。

(実施例3) 複合ナノ粒子のコア部が $CaS : Ce^{3+}$ (緑色)の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 カルシウム及びセリウムを含む金属塩

(例)セリウムを含む無機酸塩類 塩化セリウム 硝酸セリウム 硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類 酢酸セリウム シュウ酸セリウム トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物
を使用する以外は(実施例1、2)と同じである。

(実施例4) 複合ナノ粒子のコア部が $CaS : Mn^{2+}$ (橙 アンバー)の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 カルシウム及びマンガンを含む金属塩

(例) マンガンを含む無機酸塩類 硝酸マンガン 塩化マンガン 硫酸マンガ

ン リン酸水素マンガン 過塩素酸マンガン チオシアン酸マンガン、及び、それらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類 酢酸マンガン シュウ酸マンガン ギ酸マンガン ラウリン酸マンガン 乳酸マンガン オレイン酸マンガン カプリル酸マンガン サリチル酸マンガン ステアリン酸マンガン、及び、それらの水和物を使用する以外は（実施例 1、2）と同じである。

（実施例 5）複合ナノ粒子のコア部が $\text{CaS} : \text{Cu}^+$ (紫) の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 カルシウム及び銅を含む金属塩

（例）銅を含む無機酸塩類 塩化銅 硝酸銅 硫酸銅 臭化銅 よう化銅 ピロリン酸銅、及び、それらの水和物

銅を含む有機酸塩類 酢酸銅 しゅう酸銅 トリフルオロメタンスルホン酸銅 安息香酸銅 銅アセチルアセトナート 銅ベンゾイルアセトナート くえん酸銅 2-エチルヘキサン酸銅 蟻酸銅 オレイン酸銅 フタロシアニン銅 ステアリン酸銅 エチレンジアミン四酢酸二銅、及び、それらの水和物を使用する以外は（実施例 1、2）と同じである。

（実施例 6）この他、ドーパント（不純物）を変えることで以下の $\text{CaS} : \text{Sb}$ 蛍光体が得られる。

アンチモンを含む無機酸塩類 塩化アンチモン 硫化アンチモン 五フッ化アンチモン

$\text{CaS} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaS} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Ce^{3+}

ユウロピウムを含む無機酸塩類 塩化ユウロピウム 硝酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類 酢酸ユウロピウム シュウ酸ユウロピウ、及び、それらの水和物

セリウムを含む無機酸塩類 塩化セリウム 硝酸セリウム 硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類 酢酸セリウム シュウ酸セリウム トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

CaS : Sm³⁺

サマリウムを含む無機酸塩類 塩化サマリウム 硝酸サマリウム ヨウ化サマリウム

サマリウムを含む有機酸塩類 サマリウムアセチルアセトナート

CaS : Pb²⁺

鉛を含む無機酸塩類 臭化鉛 塩化鉛 よう化鉛 硝酸鉛 燐酸鉛 硫酸鉛

鉛を含む有機酸塩類 酢酸鉛 くえん酸鉛 マレイン酸鉛 ナフテン酸鉛
オレイン酸鉛 ステアリン酸鉛 ジ-*i*-プロポキシ鉛

CaS : Gd³⁺

ガドリニウムを含む無機酸塩類 塩化ガドリニウム 硝酸ガドリニウム 硫酸ガドリニウム

ガドリニウムを含む有機酸塩類 蔞酸ガドリニウム トリ-*i*-プロポキシガドリニウム

CaS : Tb²⁺

テルビウムを含む無機酸塩類 塩化テルビウム 硝酸テルビウム 硫酸テルビウム

テルビウムを含む有機酸塩類 蔞酸テルビウム

CaS : Dy³⁺

ジスプロシウムを含む無機酸塩類 硝酸ジスプロシウム 塩化ジスプロシウム 硫酸ジスプロシウム

ジスプロシウムを含む有機酸塩類 トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナート) ジスプロシウム 蔞酸ジスプロシウム トリ-*i*-プロポキシジスプロシウム

CaS : Ho³⁺

ホルミウムを含む無機酸塩類 塩化ホルミウム 硝酸ホルミウム 硫酸ホルミウム

ホルミウムを含む有機酸塩類 蔞酸ホルミウム

CaS : Er³⁺

エルビウムを含む無機酸塩類 : 塩化エルビウム 硝酸エルビウム 硫酸エルビウム

ウム

エルビウムを含む有機酸塩類：エルビウムアセチルアセトナート エルビウム
イソプロポキシド トリス（シクロペンタジエニル）エルビウム 蓚酸エルビウ
ムトリ-*i*-プロポキシエルビウム

Ca S : Tm³⁺

ツリウムを含む無機酸塩類：塩化ツリウム 硝酸ツリウム 硫酸ツリウム

ツリウムを含む有機酸塩類：トリフルオロメタンスルホン酸ツリウム 蓚酸ツ
リウム

Ca S : Yb³⁺

イッテルビウムを含む無機酸塩類：塩化イッテルビウム ヨウ化イッテルビ
ウム 硝酸イッテルビウム

イッテルビウムを含む有機酸塩類：酢酸イッテルビウム トリス（2， 2，
6， 6 - テトラメチル - 3， 5 - ヘプタンジオナート）イッテルビウム トリ-
i-プロポキシイッテルビウム

（実施例 7）複合ナノ粒子のコア部が Mg S : Eu²⁺（オレンジ）の場合の実
施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 マグネシウム及びユウロピウムを含む金属塩

（例）マグネシウムを含む無機酸塩類 硝酸マグネシウム 塩化マグネシウム
硫酸マグネシウム リン酸マグネシウム 及びその水和物

マグネシウムを含む有機酸塩類 酢酸マグネシウム シュウ酸マグネシウム
乳酸マグネシウム オレイン酸マグネシウム ステアリン酸マグネシウム 安息
香酸マグネシウム コハク酸マグネシウム シクロヘキサン酪酸マグネシウム
ジ-*i*-プロポキシマグネシウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む無機酸塩類：塩化ユウロピウム 硝酸ユウロピウム 及び
その水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類：酢酸ユウロピウム シュウ酸ユウロピウム、
及び、それらの水和物

を使用する以外は実施例 1、 2 と同じである。

(実施例 8) 複合ナノ粒子のコア部が $MgS : Ce^{3+}$ (緑) の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 マグネシウム及びユウロピウムを含む金属塩

セリウムを含む有機酸塩類 酢酸セリウム しゅう酸セリウム トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物
を使用する以外は (実施例 7) と同じである。

(実施例 9) 複合ナノ粒子のコア部が $MgS : Mn^{3+}$ (赤外) の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 マグネシウム及びマンガンを含む金属塩

マンガンを含む無機酸塩類 硝酸マンガン 塩化マンガン 硫酸マンガン
リン酸水素マンガン 過塩素酸マンガン チオシアン酸マンガン、及び、それらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類 酢酸マンガン シュウ酸マンガン ギ酸マンガン
ラウリン酸マンガン 乳酸マンガン オレイン酸マンガン カプリル酸マンガン
サリチル酸マンガン ステアリン酸マンガン 及びその水和物
を使用する以外は (実施例 1、2) と同じである。

(実施例 10) 複合ナノ粒子のコア部が $SrS : Eu^{3+}$ (赤) の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 ストロンチウムとユウロピウムを含む金属塩

ストロンチウムを含む無機酸塩類 硝酸ストロンチウム 塩化ストロンチウム
硫酸ストロンチウム、及び、それらの水和物

ストロンチウムを含む有機酸塩類 酢酸ストロンチウム ギ酸ストロンチウム
蔞酸ストロンチウム シクロヘキサン酪酸ストロンチウム ジ-*i*-プロポキシストロンチウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む無機酸塩類 塩化ユウロピウム 硝酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類 酢酸ユウロピウム シュウ酸ユウロピウム
及びその水和物等がある。

を使用する以外は（実施例 1、2）と同じである。

（実施例 1 1）複合ナノ粒子のコア部が $\text{SrS} : \text{Ce}^{3+}$ （緑）の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 ストロンチウムとユウロピウムを含む金属塩

（例）ストロンチウムを含む無機酸塩類 硝酸ストロンチウム 塩化ストロンチウム 硫酸ストロンチウム、及び、それらの水和物

ストロンチウムを含む有機酸塩類 酢酸ストロンチウム ギ酸ストロンチウム 蔞酸ストロンチウム シクロヘキサン酪酸ストロンチウム ジ-*i*-プロポキシストロンチウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む無機酸塩類 塩化セリウム 硝酸セリウム 硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類 酢酸セリウム シュウ酸セリウム トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例 1、2）と同じである。

（実施例 1 2）複合ナノ粒子のコア部が $\text{SrS} : \text{Mn}^{3+}$ （黄色）の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 ストロンチウム及びマンガンを含む金属塩

マンガンを含む無機酸塩類： 硝酸マンガン 塩化マンガン 硫酸マンガン 燐酸水素マンガン 過塩素酸マンガン チオシアン酸マンガンおよびこれらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類： 酢酸マンガン シュウ酸マンガン ギ酸マンガン ラウリン酸マンガン 乳酸マンガン オレイン酸マンガン カプリル酸マンガン サリチル酸マンガン ステアリン酸マンガン、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例 1 1）と同じである。

（実施例 1 3）複合ナノ粒子のコア部が $\text{BaS} : \text{Eu}^{3+}$ （橙）の場合の実施例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 バリウム及びユウロピウムを含む金属塩

ユウロピウムを含む無機酸塩類 塩化ユウロピウム 硝酸ユウロピウム、及

び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類 酢酸ユウロピウム シュウ酸ユウロピウム
及びその水和物等がある。

を使用する以外は（実施例 1 1）と同じである。

（実施例 1 4）複合ナノ粒子のコア部が $\text{BaS} : \text{Ce}^{3+}$ （青緑）の場合の実施
例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 バリウムとセリウムを含む金属塩

セリウムを含む無機酸塩類 塩化セリウム 硝酸セリウム 硫酸セリウム、
及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類 酢酸セリウム シュウ酸セリウム トリフルオ
ロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例 1 1）と同じである。

（実施例 1 5）複合ナノ粒子のコア部が $\text{BaS} : \text{Mn}^{2+}$ （黄色）の場合の実施
例

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 バリウムとマンガンを含む金属塩

マンガンを含む無機酸塩類 硝酸マンガン 塩化マンガン 硫酸マンガン
リン酸水素マンガン 過塩素酸マンガン チオシアン酸マンガン、及び、それらの
水和物

マンガンを含む有機酸塩類 酢酸マンガン しゅう酸マンガン ギ酸マン
ガン ラウリン酸マンガン 乳酸マンガン オレイン酸マンガン カプリル酸マン
ガン サリチル酸マンガン ステアリン酸マンガン、及び、それらの水和物
を使用する以外は（実施例 1 1）と同じである。

次に、蛍光表示管に実装して電子線による発光特性のデータを測定した。前記
粉体状態の $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+} / \text{SiO}_2$ 蛍光体をガラス基板上にアルミニウムの陽
極導体をパターン形成し、その上に蛍光体を被着させて陽極を形成した。陽極上
には金属メッシュによる制御電極を形成し、さらにその上方にはフィラメント状
の陰極を設ける。これらの電極を囲むように枠状の側面板と前面板からなるガラ

スのフロント容器を封着し、前記基板とフロント容器で扁平箱型の外囲器を形成し、この外囲器内を排気して真空状態に保つ。

そして、上記のように構成される試験球に対し、陰極電圧 1.8 V dc を印加して、フィラメント状の陰極から電子を放出し、金属メッシュ状の制御電極に 12 V を印加して前記フィラメント状の陰極からの電子を加速させ、陽極の蛍光体に射突させる。陽極には陽極電圧 $0 \sim 100 \text{ V dc}$ を印加して陽極電流及び発光輝度を測定した。第5図および第6図にその結果を示す。

第5図及び第6図に示す結果からも明らかなように、発光は 10 V 位から観察でき、 40 V までは順次輝度は高くなるが、それ以上は上昇が観られなかった。次に、陽極電圧 70 V dc を印加したときの発光スペクトルを測定した。第7図の発光スペクトルに示すように、主ピークは 640 nm 付近にあり、橙色の発光色が観察できた。

このように、本発明によるナノクリスタル蛍光体の製造方法によれば、表面修飾剤と分散安定化剤の共存下で共沈法によって蛍光体粒子を合成することにより、凝集せずに安定したサスペンション状態を保って分散したナノ粒子を合成することができる。

また、試料を粉体にしても、 SiO_2 を主成分とするガラス材料（シリカ材料：シェル層を形成する材料）により、蛍光体同士の接触を防ぎ、量子閉じ込め効果を示す。

さらに、 SiO_2 を主成分とするガラス材料による蛍光体粒子の被覆は、蛍光体の合成と同時ではなく、所定期間（例えば1週間以上）静置してから行くと、最適な発光強度を得ることができる。しかも、蛍光体粒子を上記ガラス材料で被覆することにより、光溶解による劣化を抑制することができる。

ところで、上述した実施例では、合成されるナノクリスタル蛍光体のコア層が $\text{ZnS} : \text{Mn}$ の蛍光体粒子で形成されるものについて説明したが、前述したアニオン材料とカチオン材料を適宜選択することにより、例えば $\text{ZnS} : \text{Cl}$, $\text{ZnS} : \text{Cu}$, Al , $\text{ZnCdS} : \text{Ag}$, Cl を蛍光体粒子とする3層構造（コア層2、表面修飾層3、絶縁シェル層4）のナノクリスタル蛍光体1を合成することができる。

更に、上述した実施例では、合成されるナノクリスタル蛍光体のコア層が蛍光体粒子で形成されるものについて説明したが、前述したアニオン材料とカチオン材料を適宜選択することにより、2種以上の化学種がそれぞれ独立に相 (Phase) をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子を作っている複合ナノ粒子を製造することができる。特にナノサイズの複合ナノ粒子で製造工程中に複合ナノ粒子の凝集が無くナノサイズの粒子が独立している分散性の良い複合ナノ粒子を製造することができる。

前述の複合、ナノ粒子はコア部をナノクリスタル蛍光体とした例を示した。以下に、コア部を構成するナノクリスタルを変更することで、ナノクリスタル蛍光体以外の実施例を示す。

(実施例 16) 次世代スーパーキャパシタ電極材料への応用

コア部を $\text{FeS}_2/\text{SiO}_2$ を、以下の原料を使用して実施例 1 に示す合成方法で合成した複合ナノ粒子を合成する。

アニオン材料 硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料 鉄を含む金属塩

鉄を含む無機酸塩類 塩化第一鉄 硫酸第一鉄 燐酸鉄

鉄を含む有機酸塩類 乳酸鉄 しゅう酸鉄 酢酸第二鉄

$\text{FeS}_2/\text{SiO}_2$ をスーパーキャパシタに使用されている RuO_2 の代替として使用することで、1.5 倍の体積理論容量密度が得られる。

(実施例 17) 有機 EL 素子の発光材料としての応用

$\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ をコア部とした本願発明の複合ナノ粒子を使用して以下の構成の有機 EL 素子を構成したところ、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、特有の発光を示す薄膜分散型有機 EL 素子が得られた。

素子構造絶縁基板上に ITO 電極 / CuPc (銅フタロシアニン) 膜からなるホール注入層 / PVK (ポリビニルカルバゾール) 中に ($\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$) その他のナノクリスタル蛍光体を分散した発光層 / LiF からなる電子注入層 / Al 薄膜電極

(実施例 18) 無機 EL 素子への応用

有機分散型無機 EL の発光材料として本願発明のナノクリスタル蛍光体及び誘

電体材料を使用することで、高性能な無機薄膜ELを作成できる。

(実施例19) 生体高分子の染色や標識への応用

例えば $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ や CdSe/ZnS その他のナノ蛍光体をバイオマーカーとして使用する場合は、表面を親水性にする必要がある。よって本願発明の $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ その他のナノクリスタル蛍光は表面を親水性に出来、且つ、分散性の良い特徴を有するため生体高分子の染色や標識に有効な技術である。

この、場合従来の有機性色素を使用した場合よりも、10～数100倍の耐光性が得られる。

(実施例20) LEDとの併用使用への応用

$\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ は450nm前後に吸収を持ち650nmに発光ピークを有する赤色の蛍光がある。従って、450nmに発光領域を有するLEDの表面に $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ 層を形成することで、発光波長を変える事ができる。

従来は $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}/\text{SiO}_2$ 等の硫化物蛍光体は光分解し易かったが、 SiO_2 をコーティングすることで分解が抑えられ使用範囲を広げることが出来た。

(実施例21) PDP用蛍光体への応用

従来のPDP用蛍光体は、吸収が長波長側にあり、紫外線の吸収が少ないため効率が悪かった。本願発明のナノクリスタル蛍光体はサイズを小さくすると吸収がブルーシフトするので紫外線とのマッチングが良い。また SiO_2 をコーティングすることで耐光性を向上する事が出来る。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明に於いては、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法によりナノサイズの、蛍光体粒子その他の2種以上の化学種がそれぞれ独立に相(Phase)をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子を作っている複合ナノ粒子を製造することができる。従って、分散性に優れたナノサイズの蛍光体が凝集しないで独立した粒子で形成できるという分散性に優れた効果を

有する。

また、蛍光体粒子その他の２種以上の化学種がそれぞれ独立に相（Phase）をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子は、ナノサイズのコア層が表面修飾層により表面修飾され、さらに表面修飾層の表面がナノサイズの絶縁シェル層で覆われた３部構造であるので、量子サイズ効果や、量子閉じ込め効果が十分に発揮でき、低速電子線で効率の良い発光を有する効果がある。

請求の範囲

1. ナノクリスタルからなるコア部と、該コア部の周囲が前記ナノクリスタル粒子と結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質からなり、前記コア部の周囲が前記ナノクリスタルの結合欠陥と結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質により表面を被覆するように形成されたことを特徴とする複合ナノ粒子。
2. ナノクリスタルからなるコア部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾部の表面を被覆するようにガラス状態を形成する物質により形成された外部表面が同一電荷を帯びた絶縁シェル部とから構成される3部構造で構成されたことを特徴とする複合ナノ粒子。
3. ナノクリスタルからなるコア部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾部の表面を被覆するように形成された絶縁シェル部とのナノサイズの複合ナノ粒子からなる3部構造で構成され、前記コア部及び前記表面修飾部が分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成されることを特徴とする複合ナノ粒子。
4. 前記複合ナノ粒子の結合欠陥と共有結合を形成する共有結合部を有する表面修飾部を有する表面修飾剤が末端にSH基、 $-NH_3$ 基、を有する有機金属化合物であり、前記絶縁シェル部が透光性材料からなる請求の範囲第3項に記載の複合ナノ粒子。
5. 前記絶縁シェル部を構成する前記ガラス状態を形成する物質からなる透明性材料がSiO, SiO₂, SiN, SiON, Si₃N₄, Al₂O₃, TiO₂から選ばれた化合物を主成分とする請求の範囲第1項～第3項に記載の複合ナノ粒子。
6. 前記分散安定化剤がクエン酸ナトリウムであり、前記表面修飾剤が一般式 $(R_1O)(R_2O)(R_3O)Si-R_4-SH$ で示す請求の範囲第3項に記載の複合ナノ粒子。但し、 R_1, R_2, R_3, R_4 はアルキル基。
7. ナノクリスタルがZnS:Mn、ZnS:Cl、ZnS:Cu、Al、Z

nCdS:Ag, Cl、CaS:Eu、CaS:Ce、CaS:Mn、CaS:Cu、CaS:Sb、CaS:Eu, Ce、CaS:Sm、CaS:Pb、CaS:Gd、CaS:Tb、CaS:Dy、CaS:Ho、CaS:Er、CaS:Tm、CaS:Yb、MgS:Eu、MgS:Ce、MgS:Mn、SrS:Eu、SrS:Ce、SrS:Mn、BaS:Eu、BaS:Ce、BaS:Mnから選ばれた蛍光体粒子である請求の範囲第1項～第3項に記載の複合ナノ粒子。

8. 複合ナノ粒子の表面修飾層が炭化していることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項に記載の複合ナノ粒子。

9. 複合ナノ粒子のコア部、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする複合ナノ粒子の製造方法。

10. 複合ナノ粒子のコア部と、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを、ガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部分のガラス化抑制剤の存在下で、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする複合ナノ粒子の製造方法。

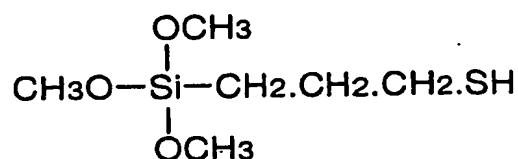
11. 前記複合ナノ粒子を形成する工程は、アニオン材料、カチオン材料の順に蛍光体を共沈させるための材料を添加する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

12. 前記分散安定化剤がカルボキシル基を2個以上有する金属塩である請求の範囲第9項又は第10項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

13. 前記表面修飾剤が末端にSH基、 $-NH_3$ 基、を有する有機金属化合物である請求の範囲第9項又は第10項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

14. 前記有機金属化合物が化学式1で示す3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPS)である請求の範囲第9項又は第10項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

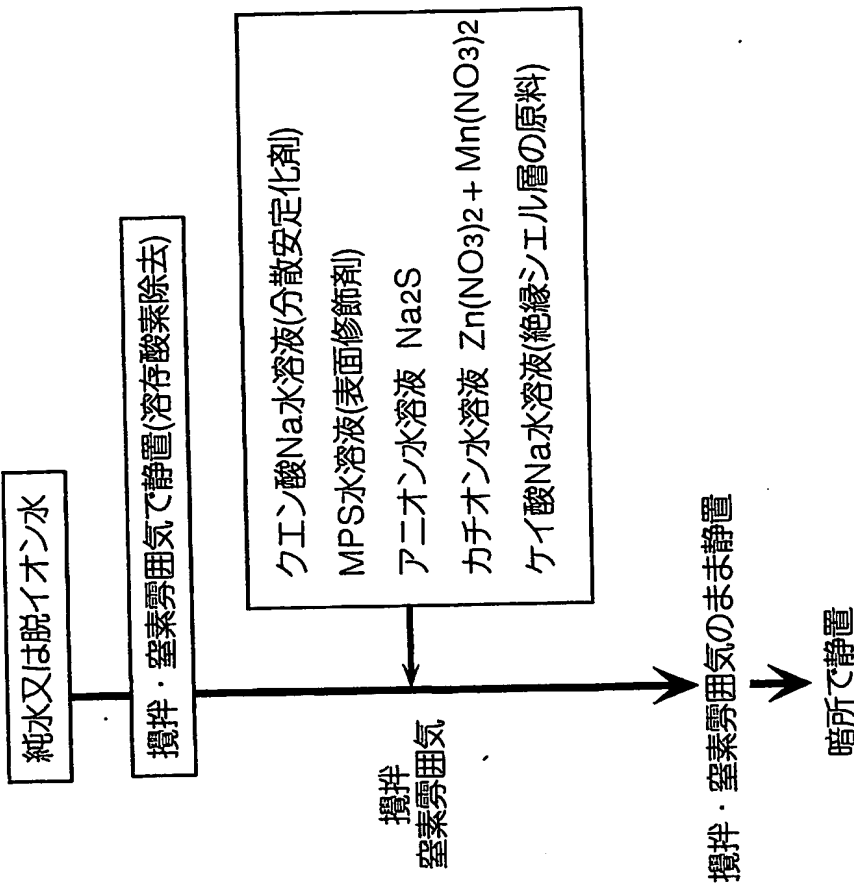
(化学式1)



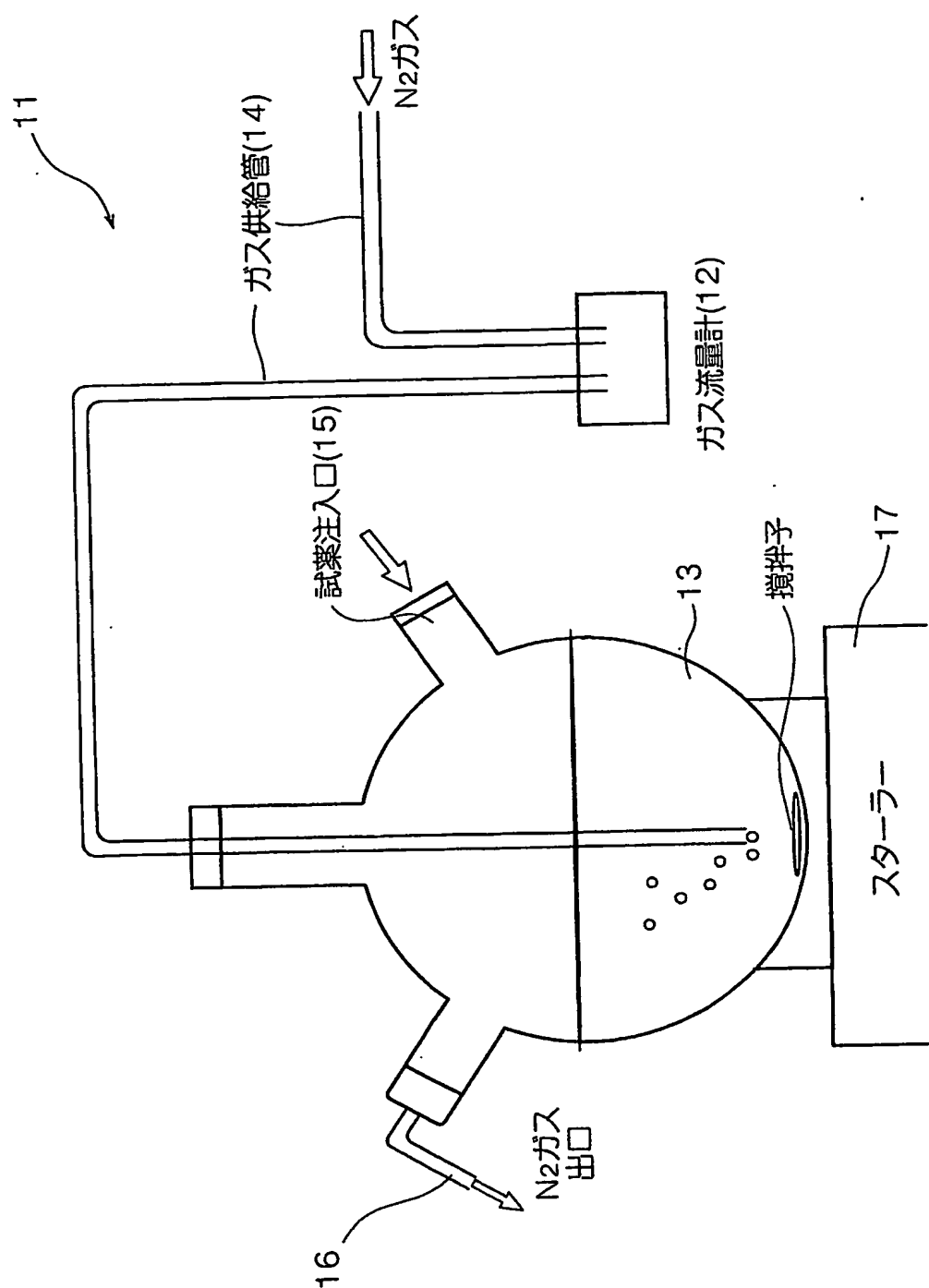
15. 前記複合ナノ粒子からなるコア層の表面にナノサイズの絶縁シェル層を形成する工程において前記絶縁シェル層をケイ酸ナトリウムで形成することを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

16. 前記共沈法により形成するナノクリスタル粒子がZnS:Mn、ZnS:Cl、ZnS:Cu, Al、ZnCdS:Ag, Cl、CaS:Eu、CaS:Ce、CaS:Mn、CaS:Cu、CaS:Sb、CaS:Eu, Ce、CaS:Sm、CaS:Pb、CaS:Gd、CaS:Tb、CaS:Dy、CaS:Ho、CaS:Er、CaS:Tm、CaS:Yb、MgS:Eu、MgS:Ce、MgS:Mn、SrS:Eu、SrS:Ce、SrS:Mn、BaS:Eu、BaS:Ce、BaS:Mnから選ばれた蛍光体粒子である請求の範囲第9項又は第10項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

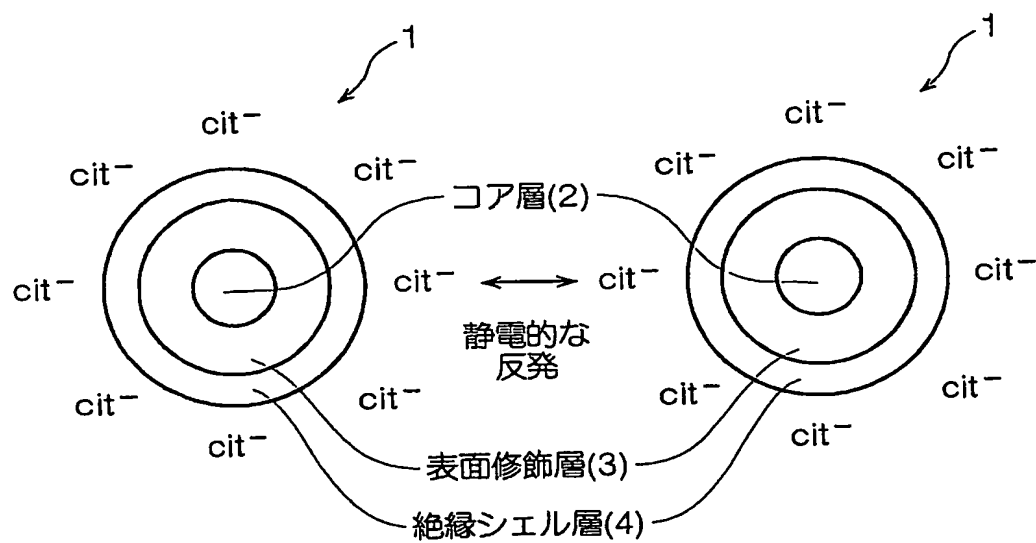
第 1 図



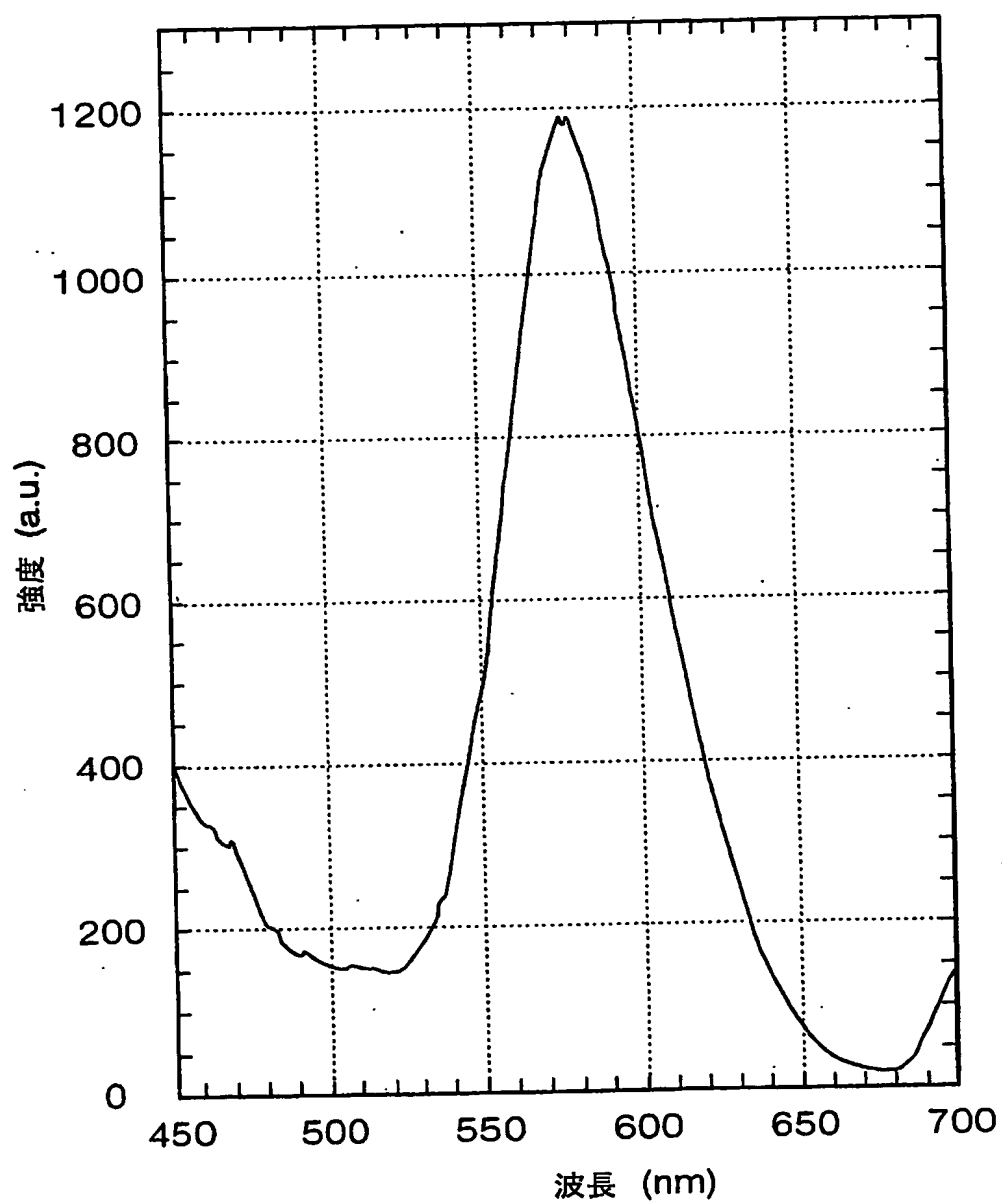
第2図



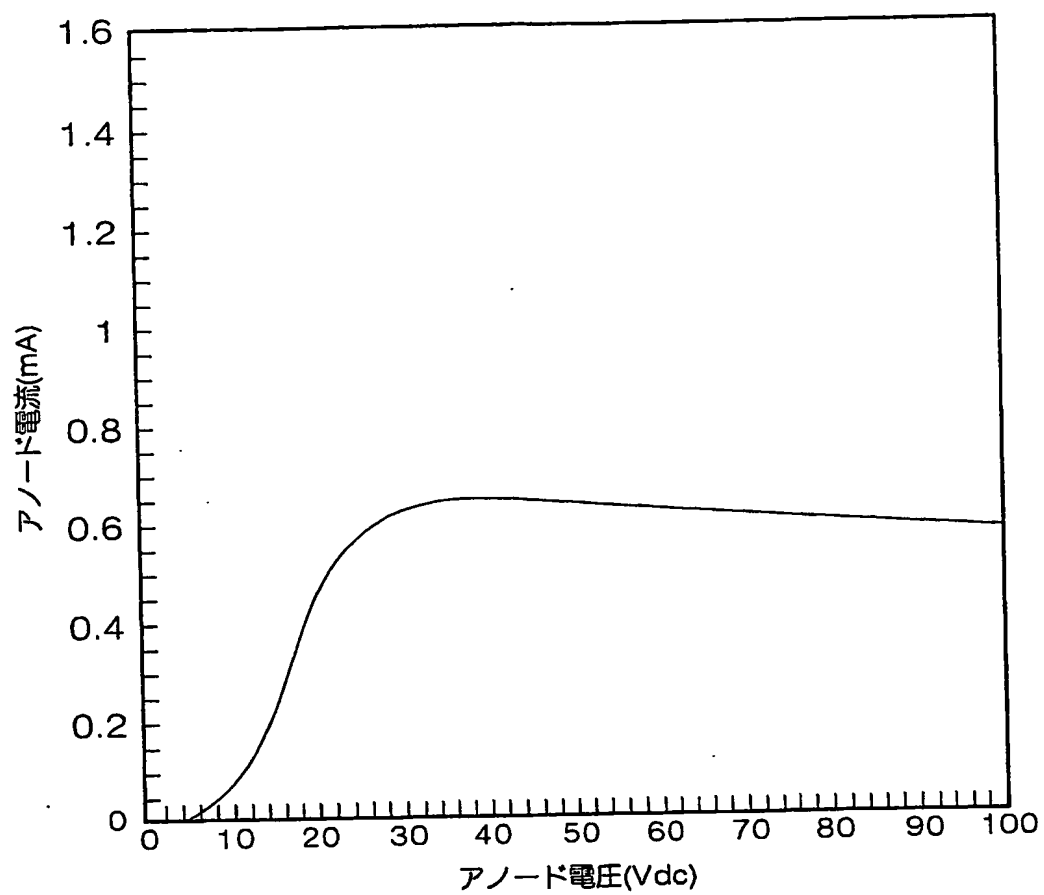
第3図



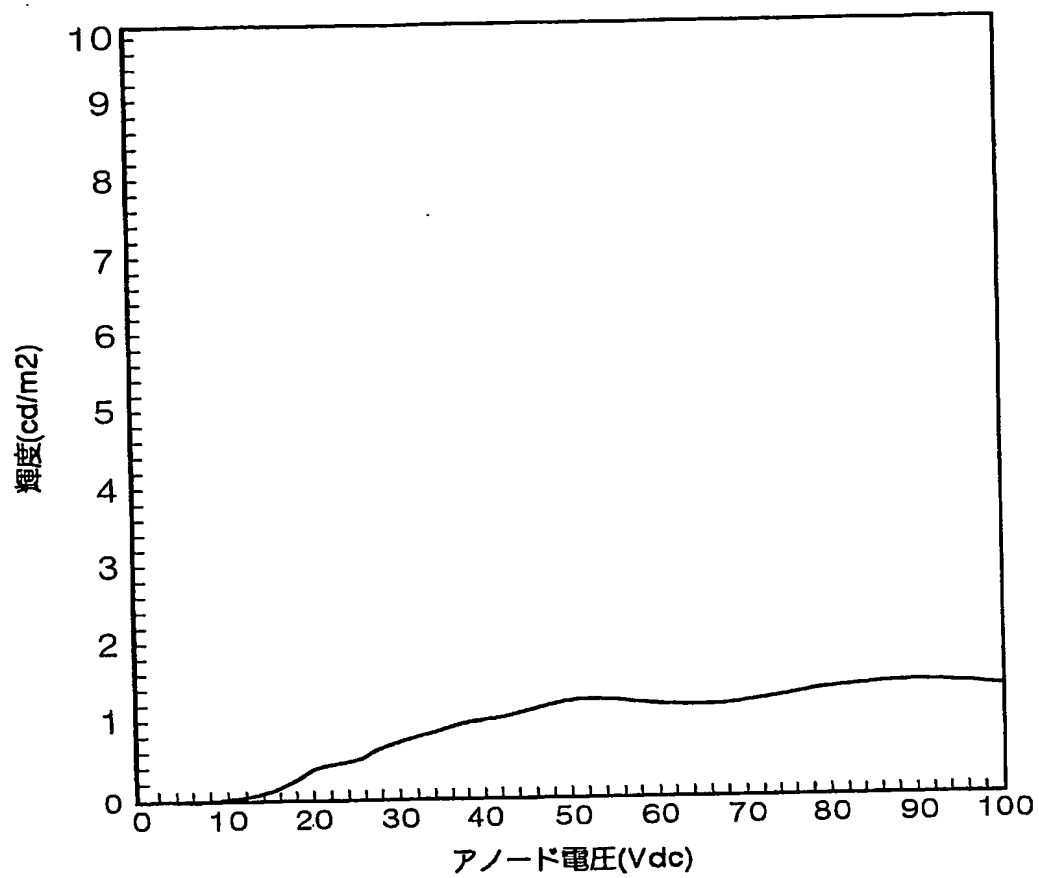
第4図



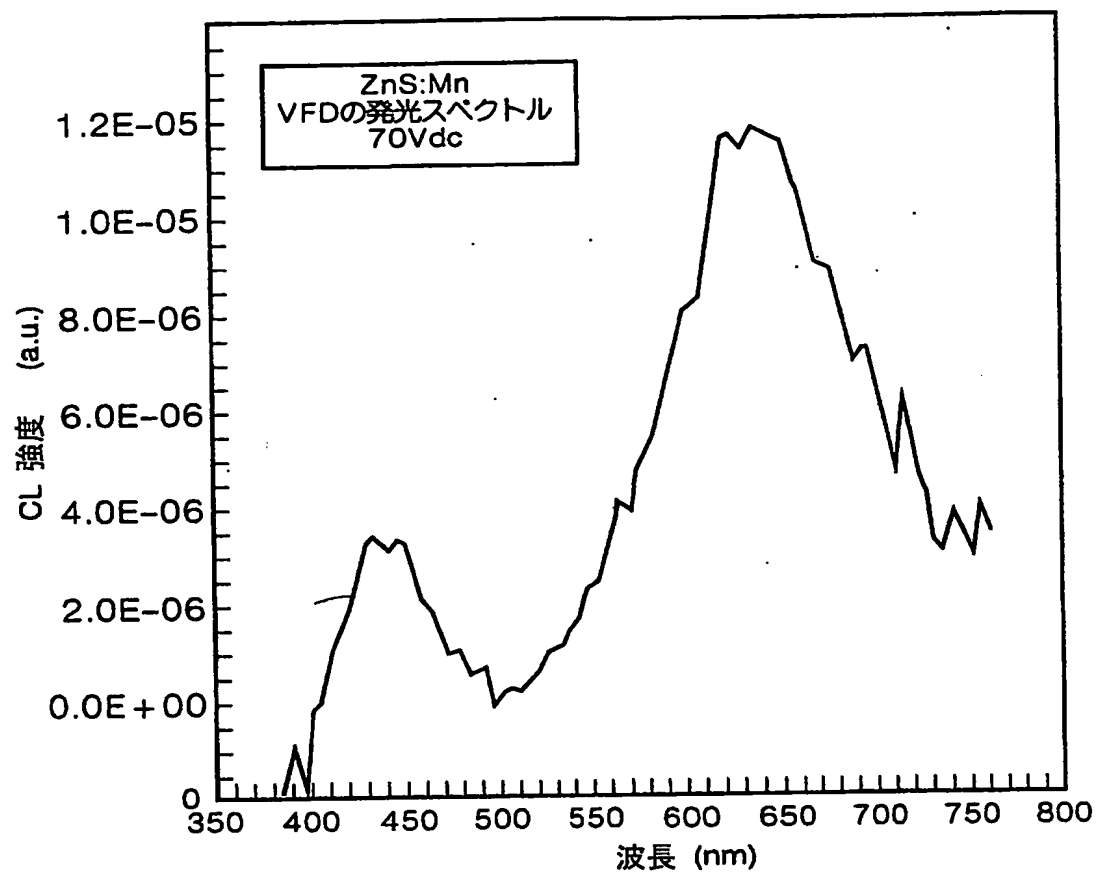
第5図



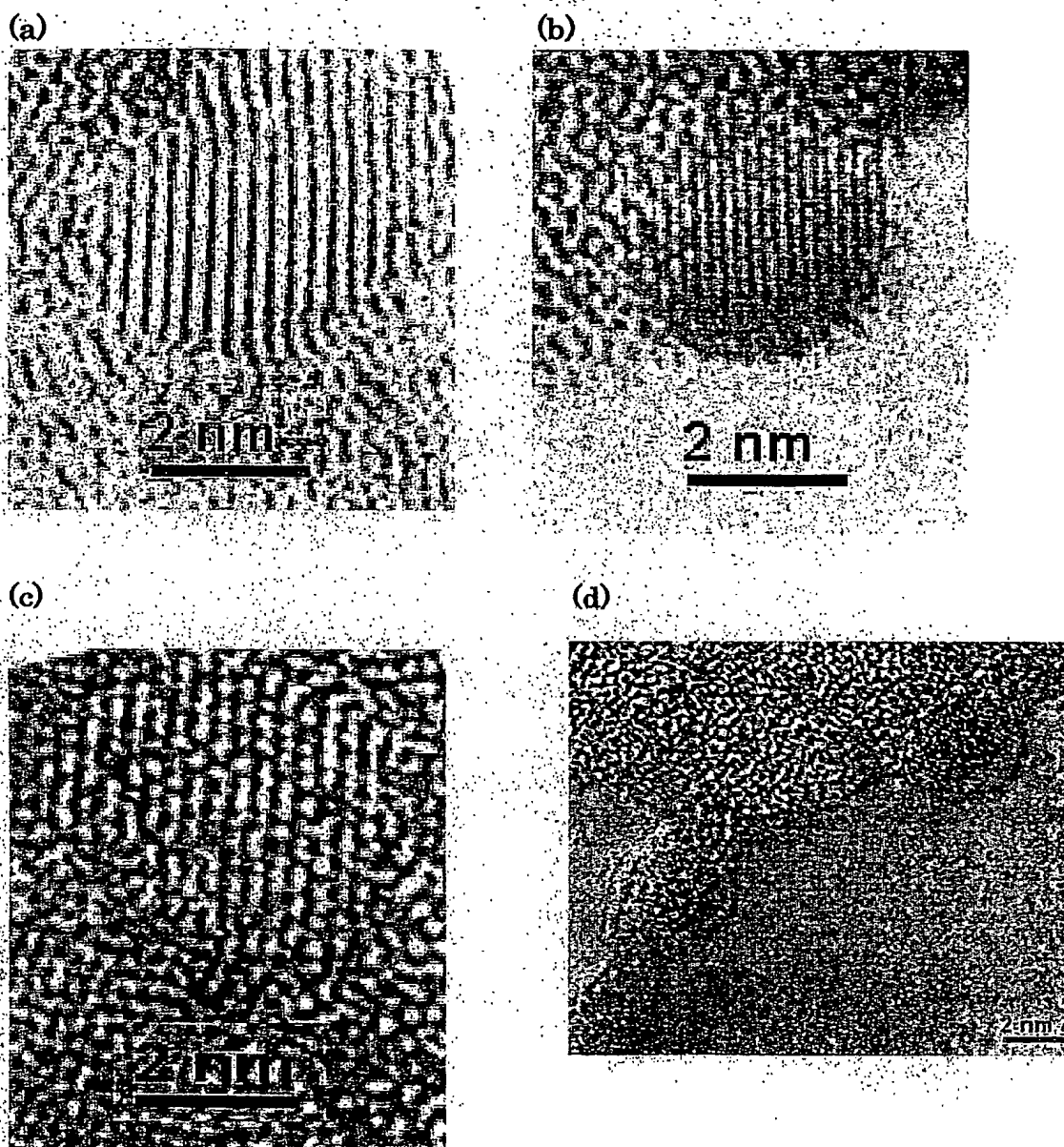
第6図



第7図



第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K11/08, C09K11/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2000-265166 A (SONY CORP.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims (Family: none) | 1-16 |
| A | US 6117363 A (SONY CORP.), 12 September, 2000 (12.09.00), Claims & JP 10-310770 A | 1-16 |
| A | JP 2001-262138 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims; Par. No. [0004] (Family: none) | 1-16 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2003 (08.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2002-104842 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims (Family: none) | 1-16 |
| A | WO 00/17655 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims & JP 2002-525394 A | 1-16 |
| A | JP 58-80375 A (Hitachi, Ltd.), 14 May, 1983 (14.05.83), Claims (Family: none) | 1-16 |
| A | US 5990479 A (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 23 November, 1999 (23.11.99), Claims; column 8, tables & JP 2002-539454 A Page 28, tables | 1-16 |
| A | WO 96/21868 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA), 18 July, 1996 (18.07.96), Abstract & JP 11-502610 A Abstract | 1-16 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/08, C09K11/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2000-265166 A(ソニー株式会社)2000. 09. 26 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-16 |
| A | US 6117363 A(SONY CORPORATION)2000. 09. 12 特許請求の範囲 & JP 10-310770 A | 1-16 |
| A | JP 2001-262138 A(三菱化学株式会社)2001. 09. 26 特許請求の範囲、段落0004 (ファミリーなし) | 1-16 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 09. 03

国際調査報告の発送日

30. 09. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2002-104842 A(三菱化学株式会社)2002. 04. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-16 |
| A | WO 00/17655 A1(MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2000. 03. 30 特許請求の範囲 & JP 2002-525394 A | 1-16 |
| A | JP 58-80375 A(株式会社日立製作所)1983. 05. 14 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-16 |
| A | US 5990479 A(REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 1999. 11. 23 特許請求の範囲、第 8 欄の表 & JP 2002-539454 A 第 2 8 頁の表 | 1-16 |
| A | WO 96/21868 A1(THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERIC A)1996. 07. 18 要約 & JP 11-502610 A 要約 | 1-16 |